# LEAD-FREE GLASS, GLASS-CERAMICS COMPOSITION AND GLASS PASTE

Publication number: JP2002308645

Publication date: 2002-10-23

Inventor: CHIBA JIRO; UENO SHIGERU

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- International: C03C3/068; C03C8/14; C04B35/00; H01L23/15;

H05K3/28; C03C3/062; C03C8/00; C04B35/00; H01L23/12; H05K3/28; (IPC1-7): C03C8/14; C03C3/068; C04B35/00; H01L23/15; H05K3/28

- european: C03C3/066; C03C8/14; C03C10/00K

Application number: JP20010107141 20010405

Priority number(s): JP20010107141 20010405

Report a data error here

#### Abstract of JP2002308645

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lead-free glass which can be used for the over coat of an electronic circuit on a low expansion substrate. SOLUTION: The lead-free glass contains, by mass, 27 to 55% Biz O3, 28 to 55% ZnO, 10 to 30% Bz O3, 0 to 5% SiO2, 0 to 5% AI2 O3, 0 to 5% La2 O3, 0 to 5% TiO2, 0 to 5% ZnO2, 0 to 5% SnO2, 0 to 5% Co2, 0 to 5% MgO, 0 to 5% CaO, 0 to 5% SnO, 0 to 5% Box O to 2% Li2 O, 0 to 2% Li2 O, o 2% Li2 O, o to 2%

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-308645 (P2002-308645A)

	(P2002-308645A)
43)公開日	平成14年10月23日(2002.10.23

		(20) 2404 12	17411110712012 (2002111120)	
(51) Int.Cl.'	識別記号	FI	テーマコート*(参考)	
C 0 3 C 8/14		C 0 3 C 8/14	4G030	
3/06	8	3/068	4G062	
C 0 4 B 35/00		H05K 3/28	A 5E314	
H01L 23/15		C 0 4 B 35/00	Y	
H 0 5 K 3/28		H01L 23/14 審査請求 未請求 謝	C 	
(21)出顧番号	特顧2001-107141(P2001-107141)	(71)出職人 000000044	-0.46	
(22)出顧日	平成13年4月5日(2001.4.5)	超硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号		
		(72)発明者 千葉 次舞		
		神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷2-42-18		
		(72)発明者 上斯 茂		
		福島県都山市特施台1-8 郡山西部第二 工業団地 旭硝子郡山電材株式会社内		
			最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無鉛ガラス、ガラスセラミックス組成物およびガラスペースト

# (57)【要約】

【課題】低級選素板上の電子回路のオーバーコートに使用でき、かつ鉛を含有しないガラスの提供。 「解決手段」質量百分率表示で、 Bi, 0,: 27~55 %、 ZnO: 28~55%、 B, 0,: 10~30%、 S iO;: 0~5%、 Al, 0,: 0~5%、 La, 0,: 0 -5%、 TiO;: 0~5%、 ZrO;: 0~5%、 Sn O,: 0~5%、 CeO,: 0~5%、 MgO: 0~5 %、 CaO: 0~5%、 SrO: 0~5%、 BaO: 0 ~5%、 Li, 0、10~2%、 Na, O: 0~2%、 Ki O: 0~2%、 かちなる無鉛ガラス。 1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記酸化物基準の質量百分率表示で、本質 的に、 Bi,O. 27~55% ZnO  $28 \sim 55\%$ B, O,  $10 \sim 30\%$ SiO<sub>2</sub>  $0 \sim 5 \%$ . Al.O.  $0 \sim 5\%$ . La,O,  $0 \sim 5\%$ . TiO, 0~5%. ZrO2  $0 \sim 5\%$ SnO<sub>2</sub>  $0 \sim 5\%$ CeO.  $0 \sim 5\%$ MgO  $0 \sim 5\%$ CaO  $0 \sim 5\%$ . SrO  $0 \sim 5\%$ . BaO 0~5% Li,O  $0 \sim 2\%$ Na,O  $0 \sim 2\%$ K, O  $0 \sim 2\%$ からなる無鉛ガラス。

【請求項2】 Z n Oが30~55%、B,O,が10~2 5%である請求項1に記載の無鉛ガラス。

【請求項3】SiO,が0.1~5%である請求項1または2に記載の無鉛ガラス。

【請求項4】A1,O,+La,O,トTiO,+ZrO,+ SnO,+CeO,が0.1~10%である請求項1、2 または3に記載の無鉛ガラス。

【請求項5】Mg○+Ca○+Sr○+Ba○が0~5 %である請求項1、2、3または4に記載の無鉛ガラ

【請求項6】 $Li_1O+Na_2O+K_2O$ が0~2%である請求項1~5のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【精末項7】Bi,0,が30~50%、ZnOが30~50%、B,0,が13~20%、SiO,が0.5~3%、Al,0,が0.1~1%、La,0,+TiO,+ZrO,+SnO,+CeO,が0.1~1%、MgO+CaO+SrO+BaOが0~1%、Li,0+Na,0+K,0が0~0.5%である請求項1~6のいずれかに原設的価格がラス。

【請求項8】軟化点が560°C以下である請求項1~7 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項9】50~350℃における平均線膨張係数が 40×10-7~65×10-7/℃である請求項1~8の いずれかに記載の無鉛ガラス。

【請来項 10】耐火物フィラーおよび耐熱顔料の少なく ともいずれか一方と請求項 1〜9のいずれかに記載の無 鉛ガラスの粉末とから本質的になるガラスセラミック組 成物。

【請求項11】軟化点が560℃以下である請求項10 50 CeO。

に記載のガラスセラミックス組成物。

【請求項 1 2 1請求項 1 1 に記載のガラスセラミックス 組成物であって、560 0で先成して得られる成体の 50~350 °Cにおける平均線影振係数が40×10・1 ~55×10・1/°Cであるガラスセラミックス組成物。 【請求項 1 3 1 バインダ、有機溶剤および請求項 1 ~9 のいずれかに記載の無鉛ガラスの粉末を含有するガラス ペースト。

【請求項14】バインダ、有機溶剤および請求項10~ 10 12のいずれかに記載のガラスセラミックス組成物を含 有するガラスペースト。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【 発明の属する技術分野】本発明は、低膨張基板上の電子回路のオーバーコート用途等に好適な無鉛ガラスおよびガラスセラミックス組成物に関する。

## [0002]

【従来の技術】従来、線膨液係数が45×10<sup>-1</sup>~で55 ×10<sup>-1</sup>/でである低膨張セラミックス基板(第化アル 20 ミニウム基板など。)または低膨張ガラス基板(無アルカリガラス基板をと。以下低膨張をラミックス基板と低 膨張ガラス基板をあわせて低膨張基板という。) の上に 形成した電子回路のオーバーコートには、鉛を含有する ガラス粉末、または当設ガラス粉末以外に耐火物フィラー ーおよび耐熱配料の少なくともいずれか一方を含有する ガラスセラミックス相成物が使用されている。

[0003] 前記ガラス粉末またはガラスセラミックス 組成物には、これらを焼成して得られる被関層の線形張 係が低膨張蒸板の線影張係数とマッチングすること、 30 および、当該被復層の強度を大きくするために焼成時に 結晶化することが求めるわる。

#### [0004]

[発明か解決しようとする製態] 近年、電子回路部品等の電子部品には鈴を使用しないことが求められている。 水発明は、成態提基板上の電子回路のオーバーコートに 使用でき、かつ鈴を含有しないガラス、ガラスセラミッ クス組成物およびガラスペーストの提供を目的とする。 [0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記酸化物基 40 準の質量百分率表示で、本質的に、

```
Bi.O.
            27~55%.
ZnO
            28~55%.
            10 \sim 30\%
B, O,
SiO,
              0 \sim 5\%
A1,0,
              0~5%
La,O,
              0 \sim 5\%
              0~5%
TiO,
ZrO,
              0 \sim 5\%
SnO<sub>2</sub>
              0 \sim 5\%.
              0 \sim 5\%.
```

	3
MgO	0~5%
CaO	$0 \sim 5\%$ .
SrO	$0 \sim 5\%$
BaO	0~5%
Li2O	0~2%
Na2O	$0 \sim 2\%$
K. O	$0 \sim 2\%$

からなる無鉛ガラスを提供する。

[0006] \*tc, ZnOが30~55%, B,O,が1 i O, がO、1~5%である前記無鉛ガラスを提供す る。また、Al,O,+La,O,+TiO,+ZrO,+S nO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>が0.1~10%である前記無鉛ガラス を提供する。また、MgO+CaO+SrO+BaOが 0~5%である前記無鉛ガラスを提供する。また. I. i. O+Na,O+K,Oが0~2%である前記無鉛ガラス を提供する。

[0007] \*\*t. Bi, O, #30~50%. ZnO# 30~50%, B,O, #13~20%, SiO, #0. 1+ZrO1+SnO1+CeO2500. 1~1%, MgO +CaO+SrO+BaOが0~1%、Li,O+Na, O+K,Oが0~0.5%である前配無鉛ガラスを提供 する。また、軟化点が560°C以下である前記無鉛ガラ スを提供する。また、50~350℃における平均線膨 張係数が40×10-7~65×10-7/℃である前記無 鉛ガラスを提供する。

【0008】また、耐火物フィラーおよび耐熱顔料の少 なくともいずれか一方と前記無鉛ガラスの粉末とから本 質的になるガラスセラミック組成物を提供する。また、 軟化点が560°C以下である前記ガラスセラミックス組 成物を提供する。また、前記ガラスセラミックス組成物 であって、560°Cで焼成して得られる焼成体の50~ 350°Cにおける平均線膨張係数が40×10~~~55 ×10-1/℃であるガラスセラミックス組成物を提供す

【0009】また、バインダ、有機溶剤および前記無鉛 ガラスの粉末を含有するガラスペーストを提供する。バ インダ、有機溶剤および前記ガラスセラミックス組成物 を含有するガラスペーストを提供する。 [0010]

「発明の実施の形態] 本発明の無鉛ガラス(以下本発明 のガラスという。)は、通常、粉砕され、質量平均粒径 が1~6μmである粉末ガラスとして使用される。前記 粉末ガラスは、たとえば、エチルセルロース等のパイン ダおよびαーテルビネオール等の有機溶剤と混練してペ ーストとされ、該ペーストはスクリーン印刷法等により 低膨張基板等の基板に塗布され、乾燥後焼成される。な お、前記ペーストは本発明のガラスペーストである。ま た、前記ガラス粉末は必要に応じて耐火物フィラー、耐 50 %以下である。Al,O, La,O, TiO, Zr

熱顔料等と混合し、との混合物をペーストとしてもよ

【0011】本発明のガラスを電子回路のオーバーコー トに用いる場合、前配質量平均粒径は2~5 μmである ことが好ましい。また、前記焼成は典型的には500~ 600°Cで行われる。

【0012】本発明のガラスの軟化点T。は600°C以 下であることが好ましい。600 C紹では焼成時の流動 性が不充分になるおそれがある。T、はたとえば示差熱 0~25%である前記無鉛ガラスを提供する。また、S 10 分析 (DTA) により測定される。また、耐火物フィラ 一、耐熱顔料等と混合する場合、T。は560°C以下で あることが好ましい。560°C超では、その焼成時の流 動性が不充分になるおそれがある。

> 【0013】本発明のガラスの50~350℃における 平均線膨張係数αは40×10-1~65×10-1/℃で あることが好ましい。この範囲外では低膨張基板との膨 張係数マッチングが困難になるおそれがある。

【0014】本発明のガラスの組成について、質量百分 率表示を用いて以下に説明する。Bi,O,はT,を低下 5~3%、A1,O,がO. 1~1%、La,O,+TiO 20 させる成分であり必須である。27%未満ではT,が高 くなる。好ましくは30%以上である。55%超ではα が大きくなる。好ましくは50%以下である。

> 【0015】 ZnOは本発明のガラスが焼成時に結晶化 するための必須成分である。28%未満では結晶化が不 充分になる。好ましくは30%以上、より好ましくは3 2%以上である。55%超ではガラス溶解時に失透しや すくなる。好ましくは50%以下である。

[0016] B, O, はT, を低下させる成分であり必須 である。10%未満ではT。が高くなる。好ましくは1 30 3%以上である。30%超では焼成時の結晶化が不充分 になる、または耐水性が低下する。好ましくは25%以 下、より好ましくは20%以下である。

【0017】SiO」は必須ではないが、ガラス溶解時 の失透を抑制するために5%まで含有してもよい。5% 超では焼成時の結晶化が不充分になる、またはT゚が高 くなる。好ましくは3%以下である。SiO2を含有す る場合、その含有量は、好ましくは0、1%以上、より 好ましくは0.5%以上である。

[0018] Al, O., La, O., TiO., ZrO.,

40 SnO およびCeO,はいずれも必須ではないが、耐水 性向上のために、それぞれ5%まで含有してもよい。5 %超ではT。が高くなる。好ましくはそれぞれ3%以 下、より好ましくはそれぞれ0、9%以下である。 [00191A1,O, La,O, TiO, ZrO, SnO, およびCeO, の含有量の合計Al,O,+La, O,+TiO,+ZrO,+SnO,+CeO,が10%以 下の範囲で含有してもよい。10%超ではT、が高くな 3. A1, O, + La, O, + TiO, + ZrO, + SnO, +CeO,は、好ましくは5%以下、より好ましくは3

O. SnO.およびCeO.のいずれか1種以上を含有 する場合、Al,O,+La,O,+TiO,+ZrO,+S nO,+CeO,は、好ましくはO, 1%以上、より好ま しくは0.5%以上である。

【0020】A1,O,の含有量は0.1~1%であると とが好ましい。また、La,O,、TiO,、ZrO,、S nO,およびCeO,の含有量の合計La,O,+TiO, +ZrO,+SnO,+CeO, は0.1~1%であると とが好ましい。

ずれも必須ではないが、本発明のガラスの焼成時におけ る結晶化を促進するために、それぞれ5%まで含有して もよい。5%超ではαが大きくなる。好ましくはそれぞ れ2%以下、より好ましくはそれぞれ0、9%以下であ

[0022] MgO、CaO、SrOおよびBaOの含 有量の合計MgO+CaO+SrO+BaOは、好まし くは5%以下、より好ましくは1%以下である。 [0023] Li,O. Na,OおよびK,Oはいずれも 必須ではないが、T。を低下させるためにそれぞれ2% まで含有してもよい。2%超ではαが大きくなる。好ま しくはそれぞれ1.5%以下、より好ましくはそれぞれ 0. 9%以下である。

【0024】Li,O、Na,OおよびK,Oの含有量の 合計Li,O+Na,O+K,Oは、好ましくは2%以 下、より好ましくは1%以下である。

【0025】本発明のガラスは本質的に上記成分からな るが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有 してもよい。当該他の成分の含有量の合計は、好ましく nO、V,O,、NiO、CoO、Cr,O,等の着色成 分、Sb,O,等の清澄剤が例示されるが、着色成分、清 澄剤の含有量の合計はそれぞれ3%以下、2%以下であ ることが好ましい。なお、本発明のガラスは鉛およびカ ドミウムのいずれも含有しない。

【0028】次に、本発明のガラスセラミックス組成物 (以下本発明の組成物という。) について説明する。本 発明の組成物は、たとえば、エチルセルロース等のバイ ンダおよびα-テルビネオール等の有機溶剤と湿練して り低膨張基板等の基板に塗布され、乾燥後焼成される。 電子回路のオーバーコートに用いる場合、前記焼成は典 型的には500~600℃で行われる。前記ペーストは 本発明のガラスペーストである。

【0027】本発明の組成物のT,は600℃以下であ ることが好ましい。600°C超では焼成時の流動性が不 充分になるおそれがある。好ましくは560°C以下であ る。なお、本発明の組成物のT。は本発明のガラスのT。 をDTAによって測定するのと同様にして測定される。 【0028】本発明の組成物であってT、が560℃以 50 ラス粉末を得た(例1~11)。なお、例11について

下であるものを560℃で焼成して得られる焼成体のα は、好ましくは40×10-7~55×10-7/℃、より 好ましくは43×10⁻¹~51×10⁻¹/℃である。 【0029】本発明の組成物の組成について、質量百分 率表示を用いて以下に説明する。本発明のガラスの粉末 は焼成体を焼結させるための必須成分である。その含有 量は、好ましくは85~99.9%、より好ましくは9 0~99.9%である。

【0030】耐火物フィラーおよび耐熱顔料粉末の少な 【0021】MgO、CaO、SrOおよびBaOはい 10 くともいずれか一方は必須である。耐火物フィラーおよ び耐熱顔料粉末の含有量の合計は、好ましくは0、1~ 15%. より好ましくは0.1~10%である。 【0031】耐火物フィラーは焼成体のαを調整するた め、または焼成体の強度を大きくするための成分であ る。その含有量は10%以下であることが好ましい。1 0%超では焼成体の焼結が不充分になるおそれがある。 耐火物フィラーは、石英ガラス(以下F1という。)、 コーディエライト(以下F2という。)、β-ユークリ プタイト(以下F3という。)、スポジュメン(以下F 20 4という。)、ジルコン(以下F5という。)およびア ルミナ(以下F6という。) からなる群から選ばれた耐 火物の1種以上の粉末であることが好ましい。 【0032】耐熱顔料は焼成体を着色させる成分であ

る。その含有量は10%以下であることが好ましい。1 0%超では焼成体の焼結が不充分になるおそれがある。 【0033】耐熱顔料として、銅ークロムーマンガン複 合酸化物系黒色耐熱顔料(以下P1という。)、コバル トーバナジウムー鉄複合酸化物系紫色耐熱顔料(以下P 2という。)、クロム酸化物系緑色耐熱顔料(以下P3 は5%以下である。前記他の成分として、Fe,O,M 30 という。)、コパルト酸化物系青色耐熱顔料(以下P4 という。)が例示される。

【0034】本発明の組成物は本質的に上記成分からな るが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分、 たとえば本発明のガラス以外のガラスの粉末を含有して もよい。前記他の成分の含有量の合計は好ましくは10 %以下、より好ましくは5%以下である。なお、本発明 の組成物は鉛およびカドミウムのいずれも含有しない。 【0035】本発明のガラス、本発明の組成物および本 発明のガラスペーストは、低膨張基板上のHIC等電子 ペーストとされ、該ペーストはスクリーン印刷法等によ 40 回路のオーバーコートに好適であるがこれに限定されな い。たとえば、クロスオーバー多層配線用絶縁材料、電 子部品材料用バインダ、封着用材料等にも使用できる。 [0036]

【実施例】表のBi,O,からK,Oまでの欄に質量百分 率表示で示す組成となるように原料を調合、混合し、白 金ルツボに入れて1100~1300℃で0、5~2時 間溶解し、溶融ガラスとした。この溶融ガラスを水砕ま たはフレーク化し、得られた水砕ガラスまたはフレーク 状ガラスを粉砕して質量平均粒径が1~6 µmであるガ は溶解時に失透した。

【0037】例2~9のガラス粉末については、表のフ ィラー種類、顔料種類の欄にそれぞれ示す耐火物フィラ 一、耐熱顔料と混合してガラスセラミックス組成物を得 た。その質量百分率表示の組成を、表のガラス粉末、フ ィラー、顔料の欄に示す。例1~9は実施例、例10、

11は比較例である。 【0038】例1. 10のガラス粉末、例2~9のガラ スセラミックス組成物について、ガラス転移点T。(単 位: $^{\circ}$ C)、 $^{\circ}$ C)、 $^{\circ}$ C)、結晶化ビーク温度 $^{\circ}$ C、 $^{\circ}$ 4 10 分間置き、赤インクを除去した。焼成体に赤インクが浸 位: °C)、α(単位:10-7/°C)、焼結性を次のよう にして測定または評価した。 T<sub>c</sub>、 T<sub>s</sub>、 T<sub>c</sub>およびαの 測定結果は表に示す。焼結性についてはいずれの試料に\*

\*ついても良好であった。

【0039】T<sub>6</sub>、T<sub>5</sub>、T<sub>6</sub>: 昇温速度10℃/分の条 件でDTAにより測定した。

8

【0040】α:ドライブレスした試料を550℃に1 5分間保持して焼成し、研磨加工して測定用サンブルと した。該測定用サンプルについて熱膨張計により50~ 350 Cにおける平均線膨張係数を測定した。

【0041】焼結性:550°Cに15分間保持して得た 焼成体を赤インク中に5分間浸漬し、その後流水中に1 透していないものを焼結性良好とした。 [0042]

(本11

についてはい	2 2 1107	BOHIC:	*	(表1)		
91	1	2	3	4_	5	6
в1,0,	50	50	50	45	45	40
Z n O	38	30	32	37	35	40
в,о,	15	17	16	14.8	18	18
510,	1	1.6	0.5	0.6	1	0.5
A1,0,	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
La,0,	0	0	0	0.5	0	0
T10,	0	0	0	0.5	0	0.5
ZrO,	0	0	0	0	0.5_	0
SnO,	0.5	0	0	0	0	0
CeO,	0	0	0.5	0	0	0_
MEO	0	0	0	0	0	0.5
CIO	0	0	0	0.5	0	0
SrO	0	0_	0	0.5	0	0
ВаО	0	0.5	0	0	0	0
L1,0	0	0	0	0.2	0	0
Na 10	0	0.6	0	0	0	0
к,0	0	0	0.5	0	0	0
フィラー推奨	-	F 1	F 2	F 3	F4	F 5
版料理斯	-	Р3	P 1	P 2	P4	P 3
ガラス粉末	100	94	94.5	93.5	94.5	92.6
フィラー	0	- 5	- 6	6	- 5	7
紙料	0	1	0.5	1.5	0.5	0.5
То	435	445	432	450	440	465
т,	515	540	520	545	540	555
Tc	545	570	550	575	565	580
α	52	51	49	50	51	49

[0043]

【表2】

(6)

[0044]

【発明の効果】本発明によれば、低膨張基板上の電子回路のオーバーコート等に使用でき、かつ鉛を含有しないガラス、ガラスセラミックス組成物またはガラスペーストを提供できる。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08

AA09 AA10 AA13 AA14 AA16

AA17 AA19 AA22 AA25 AA27

AA28 AA31 AA32 AA35 AA36

AA37 AA39 AA43 BA12 BA24

GA14 GA17 HA07 HA16 HA18

### HA25 4G062 AA09 AA15 BB01 CC08 CC09

DA01 DA02 DA03 DB01 DB02

DB03 DC04 DD01 DE04 DE05

DE06 DF01 EA01 EA02 EA03

EA10 EB01 EB02 EB03 EC01

ECO2 ECO3 EDO1 EDO2 EDO3

EE01 EE02 EE03 EF01 EF02

EF03 EG01 EG02 EG03 FA01

FA10 FB01 FB02 FB03 FC01

FC02 FC03 FD01 FE01 FE02 FE03 FF01 FG01 FH01 F301

FK01 FK02 FK03 FL01 FL02

FL03 GA04 GA05 GA06 GB01

GC01 GD01 GE01 HH01 HH03

HHOS HHO7 HHO9 HH11 HH13

HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03

3305 3307 3310 KK01 KK03

KK05 KK07 KK10 MM08 MM36 NN30 NN32 NN40 PP02 PP03

PP06 PP09 PP11

5E314 AA06 BB01 CC01 FF02 GG01